

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10236824 A**

(43) Date of publication of application: **08.09.98**

(51) Int. Cl

C01G 25/00
C01B 13/32
C01G 23/00
C04B 35/49
H01B 3/12

(21) Application number: **09059892**

(22) Date of filing: **27.02.97**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor: **OMORI MASAHIRO
TAMURA KATSUTOSHI**

(54) **TITANIA-ZIRCONIA MULTIPLE OXIDE FINE
POWDER AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a TiO_2-ZrO_2 multiple oxide fine powder of uniform composition useful as the intermediate material of a dielectric, etc., and having a large specific surface.

15m²/g specific surface. The fine powder is produced by adding alcohol or alcohol, water and a carboxylic acid to the soluble salts of titanium and zirconium which are dissolved, heating the soln. obtained to form a gel, heat-treating the gel at 400-900°C and then crushing the gel.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

SOLUTION: This fine powder consists of the fine grain of $Ti_xZr_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) as a solid soln. of TiO_2-ZrO_2 and has ³

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-236824

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 G 25/00
C 0 1 B 13/32
C 0 1 G 23/00
C 0 4 B 35/49
H 0 1 B 3/12

識別記号
3 0 4

F I
C 0 1 G 25/00
C 0 1 B 13/32
C 0 1 G 23/00 C
H 0 1 B 3/12 3 0 4
C 0 4 B 35/49 Z

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-59892

(22)出願日 平成9年(1997)2月27日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 大森 将弘

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 田村 克俊

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 菊地 精一

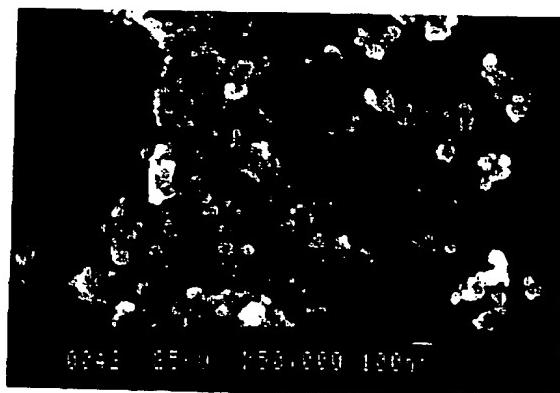
(54)【発明の名称】チタニアージルコニア系複合酸化物微粉末及びその製造法

(57)【要約】

【課題】誘電体等の中間材料として有用な微細で比表面積の大きく、均一組成の $Ti_xZr_{1-x}O_2$ 系複合酸化物微粉末を得ること。

【解決手段】 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) の微粒子からなり、その比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である $Ti_xZr_{1-x}O_2$ 系複合酸化物微粉末。この微粉末の製造法はチタニウムとジルコニウムの可溶性塩にアルコール又はアルコールと水及びカルボン酸を加え溶解し、得られた溶液を加熱してゲルを形成し、このゲルを $400\sim900^\circ\text{C}$ 以下で熱処理した後、粉碎することからなる。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】チタニアとジルコニアが固溶した $Ti_xZr_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) の微粒子からなり、その比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるチタニア-ジルコニア系複合酸化物微粉末。

【請求項2】 x の値が $0.6 \sim 0.9$ である請求項1記載の複合酸化物微粉末。

【請求項3】微粒子の平均粒子径が 50 nm 以下である請求項1又は2記載の複合酸化物微粉末。

【請求項4】チタニウムとジルコニウムの可溶性塩にアルコール又はアルコールと水及びカルボン酸を加え溶解し、得られた溶液を加熱してゲルを形成し、このゲルを $400 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理することを特徴とするチタニア-ジルコニア系複合酸化物微粉末の製造法。

【請求項5】アルコールがメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、1,3-ブロパンジオール、1,2-ブロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオールのうち少なくとも1種である請求項4に記載の複合酸化物微粉末の製造法。

【請求項6】チタンの可溶性塩が四塩化チタン、硫酸チタン、チタンアルコキシドのうち少なくとも1種である請求項4又は5に記載の複合酸化物微粉末の製造法。

【請求項7】ジルコニウムの可溶性塩がオキシ硝酸ジコニウム、オキシ塩化ジルコニウム又は四塩化ジルコニウムのうち少なくとも1種である請求項4～6に記載の複合酸化物微粉末の製造法。

【請求項8】カルボン酸がクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸、トリカルバルリル酸、コハク酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、アクリル酸、酢酸のうち少なくとも1種である請求項4～7に記載の複合酸化物微粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高性能誘電体材料として有用な、例えばチタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛等の中間材料である均一で微細なチタニア (Ti_xO_2) - デジルコニア (ZrO_2) 系複合酸化物微粉末及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】誘電性電子セラミックスとしてチタン酸ジルコン酸のBa塩 ($BaTi_xZr_{1-x}O_3$) や鉛塩 ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$) などが知られている。これらの化合物を製造する方法として鉛塩の場合、特開平2-243565ではPbOと $Ti_xZr_{1-x}O_2$ を混合し、加熱反応させた後粉碎して粉末としている。この特許では $Ti_xZr_{1-x}O_2$ は四塩化チタン水溶液と硝酸ジルコニルの混合溶液にアンモニアを加えてスラリーを生成させ、これを濾過、乾燥した後、 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で熱処理し、放冷後粉碎することにより製造している。その他 TiO_2 と ZrO_2 の粉末を混合し、高温で熱処理する方法も知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 TiO_2 と ZrO_2 の混合粉末を用いる方法では TiO_2 と ZrO_2 が均一に固溶した複合酸化物を形成させることが難しく、また均一にするための熱処理温度も高温を必要とするので、生成する複合酸化物の粒子が成長し、そのために中間材料として望ましい微細な粒子が得られない。この点上記の特許の方法は TiO_2 と ZrO_2 はある程度十分に固溶し、またその粒径も $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、かなり微細なものが得られている。しかしながら、それでも均一な結晶にするための熱処理温度が $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ と高いので十分に微細ではなく、また粒子の表面形状等に由来する比表面積も十分大きなものではない。本発明はセラミックス誘電体の中間材料として有用な TiO_2 と ZrO_2 が固溶し、かつ粒径が微細で比表面積の大きな複合酸化物微粉末を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題解決のため鋭意研究した結果開発したもので、その基本は以下の構成からなる。

1) TiO_2 と ZrO_2 が固溶した $Ti_xZr_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) の微粒子からなり、その比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である TiO_2-ZrO_2 系複合酸化物微粉末。

2) チタニウムとジルコニウムの可溶性塩にアルコール又はアルコールと水及びカルボン酸を加え溶解し、得られた溶液を加熱してゲルを形成し、このゲルを $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理することを特徴とする TiO_2-ZrO_2 系複合酸化物微粉末の製造法。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物微粉末は TiO_2 と ZrO_2 が均一に固溶し、 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ を形成している。この化合物を形成していることはX線回折装置で単純な1種類のピークが得られることで確認できる。その結晶構造は一般的にはアナターゼ型である。X線回折によれば、例えば TiO_2 が過剰な場合、 TiO_2 の結晶構造のピークが ZrO_2 の固溶により低角度側にシフトしたピークのみが現れ、単一化合物（固溶体）であることがわかる。

【0006】本発明の複合体 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ において x は0より大きく、1より小さい値であるが、好ましくは $0.6 \sim 0.9$ 、さらに好ましくは $0.65 \sim 0.85$ である。本発明の複合酸化物粉末は、微細な粒子からなり、かつ比表面積が大きい粒子表面形状をしている。具体的には $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有している。その上限は製法上の制約から $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度である。粒子の大きさは平均粒径で 50 nm 以下が好まし

い。このように微細にして比表面積が大きいことから、この複合酸化物を BaO、PbO 等と反応させる場合に反応性が高く、かつ均一組成の BaTi_xZr_{1-x}O₃ 等が得られる。

【0007】次に製造法について説明する。原料としてはチタニウム塩とジルコニウム塩の可溶性塩を用いる。チタニウム塩としては四塩化チタン、硫酸チタン、チタンアルコキシドが好ましく、またジルコニウム塩としてはオキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが好ましい。これらのチタニウム塩とジルコニウム塩を混合し、これにアルコールとカルボン酸を加える。また、さらに水を加えることもできる。この場合溶液においてアルコールあるいは水を含むアルコールは可溶性塩を溶解する溶媒となり、またカルボン酸は可溶性塩と作用し、錯体等の化合物が生成すると考えられる。可溶性塩にアルコールとカルボン酸を添加する順序は特に制限はなくアルコールに塩を加えて溶解し、次いでカルボン酸を加えてもよく、またアルコールとカルボン酸の混合溶液に可溶性塩を加えてもよい。チタニウム塩とジルコニウム塩の混合割合は目的とする Ti_xZr_{1-x}O₃ の x に合わせて定めればよい。

【0008】アルコールは 1 価アルコール、多価アルコールを使用することができるが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、1, 3-ブロパンジオール、1, 2-ブロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールが好ましい。これらは 1 種あるいは 2 種以上を混合して用いることができる。カルボン酸はクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸、トリカルバリル酸、コハク酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、アクリル酸、酢酸のうち少なくとも 1 種を用いるのが好ましい。

【0009】各原料の添加比率については、溶媒と可溶性塩との比はモル比が 1 : 1 ~ 100 : 1 が好ましい。可溶性塩に対する溶媒の比が 1 未満では溶媒が少くなり過ぎて完全に可溶性塩が溶解しなくなる。一方、100 を越えると重合反応が長時間におよぶため好ましくない。また、可溶性塩とカルボン酸との比はモル比で 1 : 0. 1 ~ 1 : 10 が好ましい。この比が 0. 1 未満では十分な添加効果が得られず、可溶性塩が錯体化等しない。一方、10 を越えると逆に錯体等の反応生成物が塩として沈澱することもあり好ましくない。混合溶媒に水を加える場合は 50 モル% 以下が好ましい。その理由は水の量が多くなると重合反応が脱水縮重合反応であるため、重合反応の進行が妨げられるからである。

【0010】この混合溶液をマントルヒーター、ホットプレートなどで加熱することにより重合反応を行う。反応温度は反応時間によっても変わるが、80 ~ 180°C が適当であり、好ましくは 120 ~ 160°C で 2 ~ 10

時間である。反応終了後未反応の溶媒を加熱して除去し濃縮することにより透明なゲルが得られる。次に得られた透明ゲルを熱処理する。熱処理装置は通常の電気炉を用いることができ、その処理雰囲気は有機成分を除去しうる酸化性雰囲気であればよく、空気、酸素富化空気などでよい。処理温度は 400°C 以上 900°C 以下が好ましい。400°C 未満であると有機成分が生成物中に残留するので好ましくなく、900°C を越えると前述したように生成物粒子同士が焼結して成長し、比表面積が増大してしまう。昇温速度はできるだけ早いほうがよく、10 ~ 100°C/min が好ましい。焼成後は適当な粉碎機を用いて、塊状体である生成物の粒度を揃えて製品とする。

【0011】本発明により均一で微細な複合酸化物ができる理由は明らかではないが、可溶性塩の錯体等の形成段階で均一化したゲルとしていること、これを短時間で熱分解することで均一性を保ったまま酸化物となると考えられる。

【0012】

20 【実施例】以下実施例により具体的に説明する。実施例の反応に用いた還流冷却器付き反応槽を図 1 に示す。図において 1 が混合溶液 2 を充填した反応槽でこれに還流冷却器 3 が設置されている。4 は攪拌機、5 は温度計、6 は反応槽を加熱するための装置である。

【0013】(実施例 1) 図 1 に示したような還流冷却器付きのガラスフラスコにエチレングリコール 2 モル (384 g) を入れ、これに無水クエン酸 0.5 モル (31 g) を溶解させた後、四塩化チタン 0.8 モル (152 g) とオキシ塩化ジルコニウム 8 水和物 0.2 モル (65 g) を添加して約 60°C に加熱して完全に溶解させる。これをマントルヒーターで 120°C に保持して、エチレングリコールとクエン酸を重合させる。約 6 時間保持した後、該溶液をビーカーに移してさらに約 160°C で保持することで、未反応のエチレングリコールを蒸発させ透明なゲルを得る。さらに約 2 時間保持して、液量を約 1/5 程度になってからビーカーを空気雰囲気中 350°C の電気炉内で、有機成分を分解させ固形物として取り出す。この固形物をめのう乳鉢で十分に粉碎してから空気雰囲気中 700°C の電気炉内で 2 時間保持することで完全に有機成分を分解させて目的とする微粉体を得た。

【0014】この微粉体の比表面積を BET 法で測定したところ 25 m²/g であった。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図 2 に示した。図より該粉体は 1 次粒子の平均粒子径が 50 nm と非常に微細であることが明らかとなった。さらに X 線回折装置による該粉体の同定を図 3 に示した。図よりこの粉体はアナターゼ型の酸化チタンが低角度側にシフトしたピークのみが得られ、このことは該粉体が均一化していることを示している。

【0015】(実施例2) 実施例1においてクエン酸をリンゴ酸、エチレングリコールをイソプロパノールに変えた以外は実施例1と同様にして目的とする微粉体を得た。この微粉体の比表面積をBET法で測定したところ $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、1次粒子の平均粒子径が 2.5 nm と非常に微細であることが明らかとなった。さらにX線回折装置で該粉体の同定を行ったところアナターゼ型の酸化チタンが低角度側にシフトしたピークのみが得られ、このことは該粉体が均一化していることを示している。

【0016】(比較例1) 酸化チタン(和光純薬製 9.9%)(79.8g)と酸化ジルコニウム(和光純薬製 99.9%)(123.2g)とをジルコニアビーズを用いたボールミル中で2時間攪拌し、ろ過・乾燥後めのう乳鉢を用いて十分に粉碎してから、空気雰囲気中 700°C の電気炉内で10時間保持して目的とする粉体を得た。この微粉体の比表面積をBET法で測定したところ $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果より該粉体は1次粒子の平均粒子径が 6.0 nm と微細であることが明らかとなった。しかしながらX線回折装置で該粉体の同定を行ったところアナターゼ型の酸化チタンと酸化ジルコニウムとの2種のピークのみが観察された。このことは該粉体が単なる混合物であることを示している。

【0017】(比較例2) 热処理の条件を 1400°C 、10時間とした以外は比較例1と同様にして目的とする粉体を得た。X線回折装置により該粉体の同定を行った*

* ところ実施例1と同じくアナターゼ型の酸化チタンが低角度側にシフトしたピークのみが得られ、該粉体が均一化したこととしているが、この微粉体の比表面積をBET法で測定したところ $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、また走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果より該粉体は1次粒子の平均粒子径が 9.0 nm と非常に大きく、粒子が焼結していることが明らかとなった。

【0018】

【発明の効果】本発明により、均一で微細な比表面積 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 系複合酸化物が得られる。これを用いて高温固相法によって BaO 等と反応させることにより従来より低い温度において微細で均一組成のチタン酸ジルコン酸バリウム等が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における反応に用いた還流冷却器付き反応槽である。

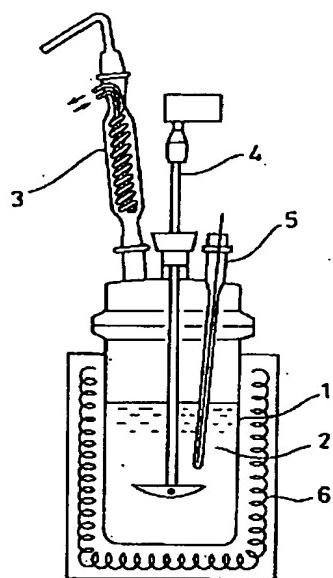
【図2】実施例1により得られた $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真(5万倍)である。

【図3】本発明の $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 系複合酸化物及び TiO_2 (アナターゼ)のX線回折図である。

【符号の説明】

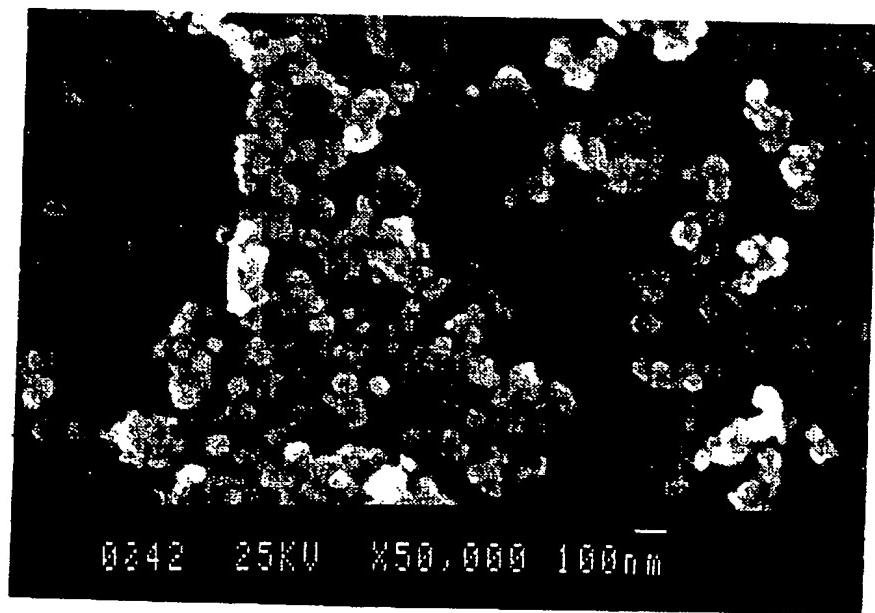
- 1 反応槽
- 2 混合溶液
- 3 還流冷却器
- 4 攪拌機
- 5 温度計
- 6 加熱装置

【図1】



【図2】

顕微鏡写真



【図3】

